

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-134048

(43)Date of publication of application : 06.06.1988

(51)Int.Cl.

B01J 13/02
B41M 5/12
B41M 5/18

(21)Application number : 60-236176

(71)Applicant : SAKURA COLOR PROD CORP

(22)Date of filing : 21.10.1985

(72)Inventor : FUKUO HIDETOSHI

(54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformize the particle diameter of the title capsule by microcapsulizing a hydrophobic difficult-to-volatilize org. compd. with a urea-formaldehyde copolymer, a melamine-formaldehyde copolymer, etc., as the membrane forming material.

CONSTITUTION: The hydrophobic difficult-to-volatilize org. compd. is emulsified in an aq. soln. of a acrylate-methacrylate copolymer. Urea and/or melamine and formaldehyde are added to the emulsion, the materials are polymerized at 2.5W6.0 pH to form the mixture of a urea-formaldehyde copolymer, a melamine-formaldehyde copolymer, or a urea-melamine-formaldehyde copolymer around the hydrophobic difficult-to-volatilize org. compd., and a microcapsule is produced. n-Octyl alcohol, lauryl caproate, cyclohexanone, etc., are exemplified as the hydrophobic difficult-to-volatilize org. compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-134048

⑬ Int. Cl.

B 01 J 13/02
B 41 M 5/12
5/18

識別記号

1 1 2
1 1 2

庁内整理番号

8317-4G
6906-2H
7447-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 マイクロカプセル製造方法

⑯ 特 願 昭60-236176

⑰ 出 願 昭60(1985)10月21日

⑱ 発 明 者 福 尾 英 敏 大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号 株式会社サクラ
クレパス内
⑲ 出 願 人 株式会社 サクラクレ 大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号
パス

明 細 書

1. 発明の名称

マイクロカプセル製造方法

2. 特許請求の範囲

アクリル酸-メタクリル酸共重合体の水溶液中に疎水性難揮発性有機化合物を乳化させ、さらに尿素および/またはメラミン、ホルムアルデヒドを加え pH 2.5~6.0 の範囲で重合させ、疎水性難揮発性有機化合物の周囲に尿素-ホルムアルデヒド共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド共重合体、あるいは尿素-メラミン-ホルムアルデヒド共重合体の皮膜を形成するマイクロカプセル製造方法。

3. 発明の詳細な説明

イ. 発明の目的

この発明はマイクロカプセルの製造方法に関する。そして特に常温より特定温度に昇温又は降温したときに変色する熱変色性インキあるいはノーカーボン紙用インキに用いる着色剤として使用するカプセルの製造法に関する。

さらにこの発明は香料、農薬、接着剤の硬化剤等のカプセルの製造法にも応用できる。

従来より熱変色性インキあるいはノーカーボン紙用インキに用いるカプセルの製造法としては、多くの方法があるが、特に系変性剤としてエチレン-無水マレイン酸共重合体を用い、尿素-ホルムアルデヒド共重合体又はメラミン-ホルムアルデヒド共重合体を膜形成材とする方法(特公昭54-16949)が広く用いられてきた。

しかしこの方法で得たマイクロカプセルを熱変色性インキに応用した場合、変色の鮮明さ、昇温時の変色と降温時の復色にかなりの温度差が認められた。

この発明は上記欠点を改良し、かつカプセルの製造工程を短縮し、均一な粒子径のカプセルを得、かつ染料の変質を起さないカプセルの製造方法を提供する。

ロ. 発明の構成

この発明は疎水性難揮発性有機化合物を尿素-ホルムアルデヒド共重合体、メラミン-ホルムアル

ルデヒド共重合物、あるいは尿素-メラミン-ホルムアルデヒド共重合物を膜形成材としてマイクロカプセル化するものであるが、この疎水性難揮発性有機化合物中にロイコ染料、香料、農薬、硬化剤等を溶解あるいは分散させた後マイクロカプセルとし安定に保存し熱変色性インキ、ノーカーボンインキ、農薬、接着剤として応用するものである。

この発明で使用できる疎水性難揮発性有機化合物を次に例示するが、マイクロカプセルの使用目的により該化合物中に溶解する溶質の溶解度に応じて適当なものを選択して使用すればよい。

アルコール類……n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコニル、n-ラウリルアルコール、n-ミリスチルアルコール、n-セチルアルコール、n-ステアリルアルコール、n-アイコシルアルコール、n-ドコシルアルコール、オレイルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等。

エステル類……カプロン酸ラウリル、カプリン酸

パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ペヘニン酸アミド、オレイン酸アミド、ベンズアミド等。

炭化水素類……デカン、ドデカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素、ナフタレン、アスラセン、ジフェニルメタン等の芳香族炭化水素、デカリン、ピネン、ビシクロヘキシル等の脂環族炭化水素、軽油、灯油として販売されている上記の混合溶剤。

この発明で使用できるアクリル^或メタクリル酸共重合物はアクリル酸とメタクリル酸のモル比が1:0.5~8で、平均分子量が10,000~500,000のものである。

この発明では膜形成剤として尿素-ホルムアルデヒド共重合物を用いる場合^{多価}フェノールをカプセル化促進剤として使用することが望しい。その多価フェノールとしてはカテコール、レゾルシン、ハイドロキノンおよびオルシン等の2価フェノールあるいはその誘導体、ピロガロール、フロログルシンあるいは没食子酸等の8価フェノールある

オクチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸ドデシル、ミリスチン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸セチル、ペヘニン酸ラウリル、オレイン酸セチル、安息香酸ブチル、安息香酸フェニル、セバチン酸ジブチル等。

ケトン類……シクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジミリスチルケトン等。

エーテル類……ジラウリルエーテル、ジセチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノステアリルエーテル等。

脂肪酸類……カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ペヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、パルトレイン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸、エルカ酸等。

酸アミド類……カプリン酸アミド、カプリル酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、

いはその誘導体が例示でき、好ましくはレゾルシン、オルシン、没食子酸を例示することができる。

又この発明ではマイクロカプセル中の疎水性難揮発性有機化合物中に目的に応じて種々の溶質を溶解あるいは分散させるが、熱変色性インキあるいはノーカーボン紙用インキの着色剤として使用する場合には溶質としてロイコ染料を使用する。次にこの発明で使用できるロイコ染料を例示する。トリフェニルメタンフタリド類……クリスタルバ イオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン等。

フルオラン類……8, 8-ジエトキシフルオラン、8-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン等。

フェノチアジン類……ベンゾイルロイコメチレンブルー、メチルロイコメチレンブルー、エチルロイコメチレンブルー、メトキシベンゾイルロイコメチレンブルー等。

インドリルフタリド類……2-(フェニルイミノエタンジリデン)8, 8-ジメチルインドリン等。
スピロピラン類……1, 8, 8-トリメチル-インドリノ-7-クロル-β-ナフトスピロピラン、ジ-β-ナフトスピロピラン、ベンゾ-β-ナフトイソスピロピラン、キサント-β-ナフトスピロピラン等。

ロイコオーラミン類……N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン等。

ローダミンラクトム類……ローダミンBラクトム等。

香料として使用する場合には疎水性難揮発性有機化合物に芳香成分を溶解又は分散させるばかりでなく芳香成分を疎水性難揮発性有機化合物としてマイクロカプセル化することができる。

この発明によつてマイクロカプセルを製造するには、マイクロカプセル化する疎水性難揮発性有機化合物あるいは該化合物に目的に応じてロイコ染料等の溶質を溶解あるいは分散させて内包物を調製する。

ソ-ホルムアルデヒド、尿素-メラミン-ホルムアルデヒドのモル比はそれぞれ1:0.01~0.2:1~8モル、1:2~6モルあるいは1:0.1~1:1.5~6モルである。

内包物に対しアクリル酸-メタクリル酸共重合物が過剰であるとカプセルの保存安定性が悪く、粘度が高くなつてカプセル凝集の原因となる。過少であると内包物が乳化不安定でカプセルを形成しがたい。内包物に対し膜形成材が過剰であると粘度が高くなつてカプセル凝集の原因となり、過少であると形成したカプセル皮膜が脆弱となる。又尿素および/またはメラミン、多価フェノールおよびアルカリは最初にA液に加えても、アクリル酸-メタクリル酸共重合体水溶液に内包物を乳化させた後加えても同効である。

次に実施例を示しこの発明を一層明らかなとする。

実施例1

アクリル酸-メタクリル酸共重合物、

平均分子量約8万

5g

尿素

6g

内包物100重量部(以下重量部を単に部と記す)につき、アクリル酸-メタクリル酸共重合物1~40部、好ましくは8~20部を8~20%の水溶液、好ましくは8~10%の水溶液とし、これに尿素および/またはメラミン8~10部、必要によつてカプセル化促進剤である多価フェノール0.1~2部を添加し、アルカリでpHを2.5~6.0の範囲に調節しA液とする。

A液を50℃前後に加温しつつ、内包物を加えホモミキサーで2,000~10,000r.p.m.の速度で5~10分攪拌し、A液中に内包物を乳化させる。この条件で内包物の粒子径は2~8μとなる。ついでにホルマリン(87%ホルマリンとして4.5~90部)を加えて乳化時と同等の条件で攪拌し、さらに約55℃で2時間ハネ攪拌でゆつくりと攪拌を行いカプセル化を完了する。

必要に応じ噴霧乾燥により水分を除去し、固形のカプセルとしてもよい。

上記の場合において尿素ホルムアルデヒドの尿素-多価フェノール-ホルムアルデヒド、メラミ

レゾルシン 0.7gを
水 95g

に加え50℃に加温して溶解し20%苛性ソーダ水溶液でpHを8.7に調整しA液とする。

日本石油株式会社製 日石ハイソ

ールSAS-296 90gに

(ジフェニールメタン系溶剤)

クリスタルバイオレットラクトン 4g

を加熱溶解しB液とする。

A液を50℃に保ちながらB液を加えホモミキサーで8,000r.p.m.で10分間攪拌し乳化分散させる。

このとき粒径は平均5.0μとなつた。

87%ホルマリン 16g

を加え攪拌した後、60℃で8時間ゆつくりと攪拌し除冷してマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルスラリーをエアースプレーで紙に塗布すれば青色に発色するノーカーボン紙として利用することができる。

実施例2

アクリル酸-メタクリル酸共重合物、
 平均分子量約10万 80g
 水 90g
 に溶解し20%苛性ソーダ水溶液でpHを4.5に
 調整しA液とする。
 クレハ化学株式会社製
 KMC-118 100gに
 (アルキルナフタレン系化合物)
 8-ジエチルアミノ-6-メチ
 ル-7-アニリノフルオラン 5g
 を加熱溶解しB液とする。
 A液を50℃に保ちながらB液を加えホモミキサ
 ーで5000r.p.mで5分間攪拌し乳化分散さ
 せる。
 この混合液を60℃に保ちながら
 メラミン 5g
 87%ホルマリン 20g
 を60℃にて加熱溶解させたものを加え攪拌した
 後、さらにゆつくりと2時間攪拌しノーカーボン
 紙用インキに有用な黒色に発色する着色剤である

を得た。

実施例4

A液 アクリル酸-メタクリル酸共重
 合物、平均分子量約12万 3g
 水 97g
 B液 ミリスチン酸 100g
 ビスフェノールA 2g
 ビスフェノールZ 1g
 8-エチルフェニルアミノ
 -7-メチルフェニルアミ
 ノフルオラン 1g
 上記B液90gを使用し

乳化条件 ホモミキサー6000r.p.m. 8分間
 pH調整 20%苛性ソーダ水溶液でpH4.6
 膜形成材 メラミン 4g
 87%ホルマリン 20g

より実施例1に準じ、緑→無色に可逆的に変色
 する熱変色性色素のマイクロカプセルを得た。

比較例1

実施例8の

平均粒子径4μのマイクロカプセルを得た。

実施例8

A液 アクリル酸-メタクリル酸共重
 合物、平均分子量約8万 6g
 尿素 6g
 レゾルシン 0.9g
 水 95g
 B液 ラウリン酸 55g
 ミリスチン酸 25g
 パルミチン酸 20g
 ビスフェノールA 4g
 8-ジエチルアミノ-6-メ
 チル-7-クロロフルオラン 2g
 上記B液の90g使用し

乳化条件 ホモミキサー4500r.p.m.8分
 間

pH調整 20%苛性ソーダ水溶液でpH8.6
 膜形成添加剤 87%ホルマリン 16g
 より実施例1に準じ、赤→無色に可逆的に変色す
 る熱変色性色素の印刷インキ用マイクロカプセル

アクリル酸-メタクリル酸共重合体 6gを
 エチレン-無水フタル酸共重合体 6gに
 (モンサント社製、EMA-81)

置き換えた他は全く同一の組成、製法で印刷イン
 キ用マイクロカプセルを得た。

ハ. 発明の効果

実施例8および比較例1で得たカプセルスラリ
 -50gと5%ポリビニルアルコール水溶液50
 gと混練しシルクスクリーン印刷用インキを調製
 した。

このインキと100メッシュのシルク版を用い、
 上質紙にシルク印刷し乾燥した印刷物を室温20
 °Cより40°C迄、1°C/分の速度で昇温し、かつ
 降温して、原印刷物よりの色の変化を観察し第1
 図および第2図に示した。観察はミノルタ製彩色
 色差計CR-100を用い色差で表現した。

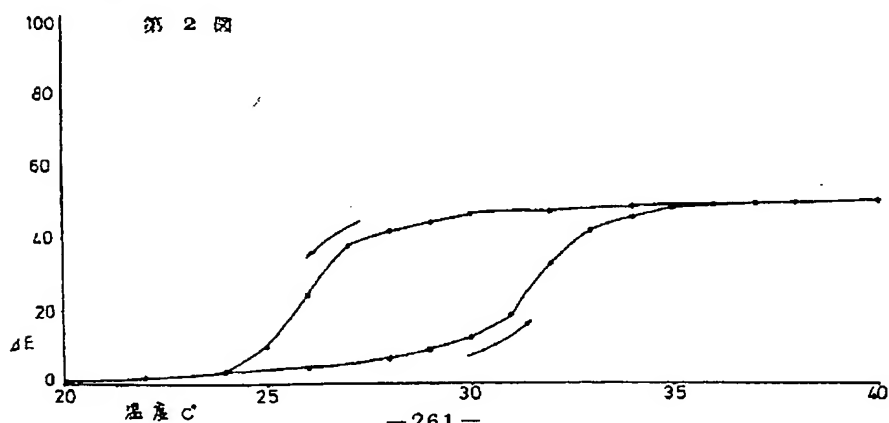
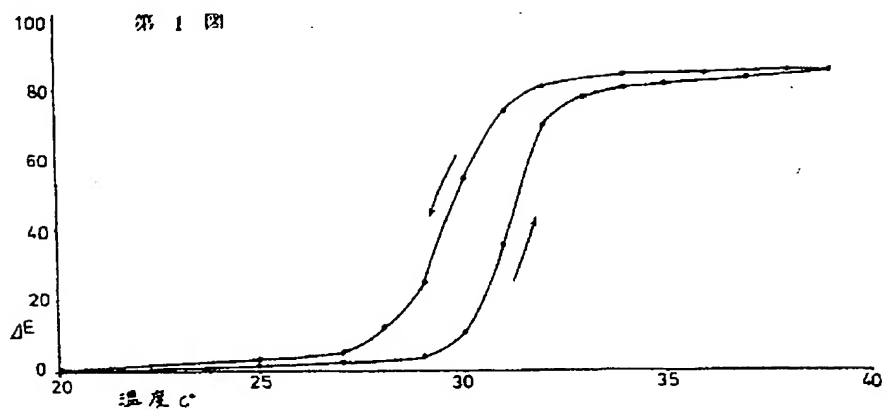
第1図、第2図よりこの発明の方法によるカプ
 セルを使用した熱変色性インキは従前のカプセル
 を使用した熱変色性インキより、鮮明に変色し
 (y軸の大きさ)かつ変色と復色の温度差(x軸

の大きさ)が小さいことが理解できる。

熱変色性インキに使用する場合上記特徴を發揮する他、次の長所を有する。

比較して下記の長所を有する。

- (1) アクリル酸-イタコン酸共重合体の水に対する溶解性が大きいので、カプセル化するために要する作業時間が短縮されコスト低下につながる。
- (2) 高濃度、低粘度のマイクロカプセルスラリーが得られるので、後工程である噴霧乾燥の作業時間が短縮される。
- (3) カプセル化時の pH が比較的大きいのでノーカーボン紙用着色剤として使用するとき発色を生じない。
- (4) カプセルの粒径が均一となり、カーボンペーパー、印刷インキ等に使した場合均一な塗布物がえられる。



手続補正書 (方式)

昭和61年 5月30日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿



1. 事件の表示

昭和60年特許願第236176号

2. 発明の名称

マイクロカプセル製造法

3. 補正をする者

特許出願人

株式会社サクラクレパス

大阪市東成区中道 1丁目10番17号

株式会社サクラクレパス

代表者 西 村 貞 一

郵便番号 537 電話 06-972-1241

4. 補正命令の日付

昭和61年 5月27日 (発送日)

5. 補正の対象

願書および明細書の発明の詳細な説明の項

6. 補正の内容

別紙の通り



補正の内容

(1) 別紙の通り、願書を補正致します。

(2) 明細書第1ページ20行目、第2ページ2行目、および同4行目の「製造法」を「製造方法」に補正致します。

(3) 明細書第14ページ4行目「製法」を「製造方法」に補正致します。

以 上

手続補正書 (方式)

昭和63年 1月14日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿



1. 事件の表示

昭和60年特許願第236176号

2. 発明の名称

マイクロカプセル製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

大阪市東成区中道 1丁目10番17号

株式会社サクラクレパス

代表者 西 村 貞 一

郵便番号 537 電話 0720-75-3777

4. 補正命令の日付

昭和61年 1月28日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の項目とその欄

6. 補正の内容

別紙の通り



(1) 明細書第15ページ、第17行目の次に下記文を加入致します。

「4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例3で得たマイクロカプセルを使用した印刷物の温度-発色の変化を示す曲線、第2図は、比較例1で得たマイクロカプセルを使用した印刷物の温度-発色の変化を示す曲線である。」

以 上